

DERWENT-ACC-NO: 1991-320702

DERWENT-WEEK: 199144

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mat of electrically conductive carbon-fibre -
contains short fibres of various lengths useful for heat
insulating and catalyst supporting

PATENT-ASSIGNEE: PETOCA LTD[PETON]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0006301 (January 17, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 03213545 A	September 18, 1991	N/A
000 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 03213545A	N/A	1990JP-0006301
January 17, 1990		

INT-CL (IPC): D01F009/14, D04H001/42

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03213545A

BASIC-ABSTRACT:

Mat (I) of electrically conductive carbon-fibre is composed of (A) a short fibre of various lengths. (I) satisfies the condition of formula Y is less than or equal to $10^{\text{power}(3)/X^{\text{power}(0.9)}}$. In (I) Y is vol.-resistivity (ohm-cm.) of (A) according to JIS K-6911 and X is content (%) of carbon-fibre in vol.

USE/ADVANTAGE - Mat of electrically conductive carbon-fibre used for material for filtering, heat-insulating, catalyst-supporting, electromagnetic-wave-sealing, electrode, heating-element and antistatic

material or reinforcing plastic, metal or composite materials of carbon-fibre can be produced which has an excellent electrically conductive in both directions of plane and thickness, brought from interlacing of the carbon fibres with a high conductive, elasticity and strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MAT ELECTRIC CONDUCTING CARBON FIBRE CONTAIN SHORT FIBRE VARIOUS

LENGTH USEFUL HEAT INSULATE CATALYST SUPPORT

DERWENT-CLASS: A94 E36 F04 L02 L03

CPI-CODES: A08-R03A; A12-S08C; A12-S08F; E31-N01; F01-D09A; F02-C01; F03-D04;

L02-H04A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N515 Q130 Q323

Q423 Q453 Q454 Q508 Q606 Q617 R042

Specific Compounds

05086P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1669P; 5086U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0011 0228 2213 2553 2629

Multipunch Codes: 014 03& 23& 308 309 506 511 551 567 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-138565

⑫ 公開特許公報(A) 平3-213545

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月18日

D 04 H 1/42
D 01 F 9/14
9/145
D 04 H 1/72

5 1 1

E 7438-4L
7199-4L
7199-4L
A 7438-4L

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 導電性炭素繊維マット及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-6301

⑰ 出 願 平2(1990)1月17日

⑱ 発 明 者 西 村 嘉 介 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 鹿島石油株式会社鹿島
製油所内

⑲ 発 明 者 有 岡 文 男 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 鹿島石油株式会社鹿島
製油所内

⑲ 発 明 者 吉 川 利 浩 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 鹿島石油株式会社鹿島
製油所内

⑳ 出 願 人 株式会社ベトカ 東京都千代田区紀尾井町3番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

導電性炭素繊維マット及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) JIS K-6911に基づく体積抵抗率 Y ($\Omega \text{ cm}$)と、炭素繊維の体積含有率 X (%)との関係が次式(1)に示す値を有する不定長の短繊維で構成される導電性炭素繊維マット。

$$Y \leq 10^2 / X^{0.2} \quad (1)$$

(2) 光学異方性ピッチもしくは軽度の熱処理により容易に光学異方性に転化するピッチをメルトブローン法により紡糸して、形成されるピッチ繊維を直ちに多孔質ベルト上へ採取し、得られたシート状物をベルトに対して圧縮する方向に流速3 m/秒以上で酸化性気体を吹き付けながら不融化处理し、炭化处理することを特徴とする請求項1に記載の導電性炭素繊維マットの製造方法。

(3) メルトブローン法による紡糸温度がピッチの軟化点より50～250℃高い温度で、紡糸孔を出る時の粘度が50ポイズ以下である条件で紡糸する

ことを特徴とする請求項2記載の導電性炭素繊維マットの製造方法。

(4) ピッチ繊維のシート状物に不融化处理を行った後、500～850℃で軽度の炭化を行い、ニードルパンチ、高連の液流あるいは高連の気流による結合を行うことを特徴とする請求項2又は3のいずれかの一方法に記載の導電性炭素繊維マットの製造方法。

(5) 炭素繊維マットの炭化において、10～1000 g/cm²の加圧を行うことを特徴とする請求項2又は4のいずれかの一方法に記載の導電性炭素繊維マットの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は導電性に優れた炭素繊維のマット及びその製造方法に関する。

本発明の導電性炭素繊維マットは高導電性、高弾性率、高強度の炭素繊維を高密度に結合させているため、マットの面方向ばかりでなく厚さ方向にも高い導電性を示すとともに、繊維集合体とし

て引っ張り、引き裂き、衝撃、摩耗、折り曲げ等に強く、圧縮や振動等に対する耐久性および形態安定性に優れている。なお、ここで言うマットとは、シート状物のことでニードルパンチ等の処理によるいわゆるフェルトをも含む。

本発明の導電性炭素繊維マットは繊維強化したプラスチック、金属、炭素繊維複合材料等の補強用材料に用いて、優れた性能を発揮する。また本発明の炭素繊維のマットはそのままあるいは複合材料として、優れた強度、耐熱性、耐衝撃性、形態安定性、導電性を有しており、遮熱材料、断熱材、触媒担体、電磁波遮蔽材、帯電防止材、電極材料、抵抗発熱体等に用いて優れた性能を発揮する。

(ロ) 従来の技術

従来の炭素繊維マットは、炭素繊維の長繊維を一定長に切断した後、梳綿機、抄紙用ビーター等により開繊し、シート状に成形し、繊維間を絡合もしくは接着して製造されることが多い。

また別の方法として、前駆体繊維でシート状物

を作った後、炭化処理を行うことが行われる。ビッチ系の炭素繊維の場合、スパンボンド法やメルトブローン法により、ビッチ繊維のシート状物を製造した後、不融化および炭化処理を行い炭素繊維マットとする。

この際に炭素繊維間を絡合することは、有機繊維の絡合に比べて著しく困難である。この理由は炭素繊維あるいはその前駆体繊維の多くがほとんど捲縮を持たず、また特に炭素繊維の場合には自己湿潤性を有するため繊維の集束性が良く、開繊および絡合が非常に困難であるためと推察される。従来の炭素繊維はほとんど捲縮を持っていないため、繊維束の側面から圧縮した場合に、繊維間が密着し易く、繊維加工機械の針等が通り難く、また繊維間を繊維が通り抜け難いことから、繊維の混合及び絡合は極めて困難である。炭素繊維は軟化点を示さないため、一般の合成繊維のように機械的に捲縮を与えることは困難である。

炭素繊維の導電性を利用して導電性マットを製造するには、炭素繊維間の接触点を増加し、マッ

- 3 -

- 4 -

トとしての電気抵抗を小さくする必要があり、さらにマットの厚さ方向の電気抵抗を小さくする必要がある。このような炭素繊維間の絡合の難しさから、マットの面方向の電気抵抗を小さくすることは可能でも、厚さ方向の電気抵抗を小さくすることは概して困難であった。

このような問題の解決策として、合成繊維での例から類推するならば、前駆体繊維の状態ですらでも繊維を絡合し、それを核として絡合が進行すれば良いと考えられるのであるが、ビッチ繊維の強度は極めて低く、このような絡合は実質的に不可能と考えられて来た。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

本発明は炭素繊維マットの中の炭素繊維間の絡合を十分に行うことが困難で、そのため導電性に優れたマットを製造することが困難である問題を解決することを目的とする。

炭素繊維の場合には、繊維が硬く脆い上、繊維がほとんど捲縮を有していないため繊維の開繊が難しく、そのため繊維間の絡合を十分に絡合をす

ることが極めて難しい。

本発明者らはこの問題を解決するために種々検討の結果、炭素繊維の前駆体のビッチ繊維をメルトブローン法によって製造し、ビッチ繊維が空中に浮遊している段階で、まず第一段階の絡合を行い、引き続き不融化工程で第二段階の絡合を行い、要すれば更に絡合あるいは圧搾を行うことにより、絡合の程度の進んだ密度の高い導電性炭素繊維マットの製造方法に到着したものである。

(ニ) 課題を解決する手段

本発明は、JIS K-8911に基づく体積抵抗率 Y ($\Omega \text{ cm}$) と、炭素繊維の体積含有率 X (%) との関係が次式 (i) に示す値を有する不定長の短繊維で構成される導電性炭素繊維マットにある。

$$Y \leq 10^3 / X^{0.9} \quad (i)$$

なお、ここで云う不定長の短繊維とは紡糸時に形成された繊維長数ミリメートルないし数十センチメートルの短繊維であり、概して広い繊維長分布を有するものである。

さらに本発明は光学異方性ビッチもしくは軽度

- 5 -

- 6 -

の熱処理により容易に光学異方性に転化するビッチをメルトブローン法により紡糸を行い、形成されるビッチ繊維を直ちに多孔質ベルト上へ採取し、得られたシート状物をベルトに向かって圧縮する方向に3 m/秒以上の流速の酸化性気体を吹き付けながら不融化处理し、炭化处理することを特徴とする導電性炭素繊維マットの製造方法にある。

光学異方性ビッチもしくは軽度の熱処理により容易に光学異方性に転化するビッチは、繊維化した後、不融化および炭化处理を行うことにより、導電性に優れた易黒鉛化炭素繊維を生成するものである。このようなビッチとしては通常の流れ模様を持つ光学異方性ビッチのほか、重質油やビッチ類から溶剤抽出により、容易に光学異方性に転化する成分を集めたもの、あるいは光学異方性ビッチを還元して、容易に光学異方性に転化する等方性ビッチとしたもの等である。

本発明の光学異方性ビッチもしくは軽度の熱処理により容易に光学異方性に転化するビッチは、好ましくは100 %メソフェーズのビッチである。

- 7 -

りビッチ繊維の持つ弛みやループが増加し、シート状に採取した後の絡合の進行が容易になる。

ビッチ繊維の採取は多孔質ベルトによって実施する。繊維の採取に当たっては採取装置の背面から吸引することが好ましく、繊維を移送するために気体噴流の使用、あるいはアスピレーターの使用が好ましい。

本発明においてメルトブローン法により得られたシート状物は、ベルトに向かって圧縮する方向に3 m/秒以上の流速の酸化性気体を吹き付けながら不融化处理する。この気流によりシート状物の中の比較的自由な状態の繊維が気流に平行な方向に配列する。これにより炭化後の炭素繊維マットの厚さ方向の導電性が改善される。

本発明の不融化後のビッチ繊維のシート状物は好ましくは、500 ~ 850℃で軽度の炭化を行なった後、ニードルパンチ、高速の流速あるいは高速の気流による絡合を行う。この絡合により炭化後の炭素繊維マットの厚さ方向の導電性が改良されるとともに、マットの高比重が大きくなり引き裂

メルトブローン法と通称される紡糸方法は、溶融紡糸において、紡糸孔の近傍から噴出する気流によって溶融した繊維原料を牽引して細化し、繊維化するものである。

メルトブローン法によるビッチの溶融紡糸においては、溶融したビッチの温度は一般的にはビッチの軟化点よりも10~70℃高温にする。また紡糸孔の近傍から噴出させる気体の温度は、一般的には溶融したビッチの温度と同温度ないし200℃高温にする。しかし本発明においては、紡糸温度は好ましくはビッチの軟化点より50~250℃高い温度とし、紡糸孔を出す時の粘度が50ポイズ以下である条件で紡糸する。紡糸孔の近傍から噴出させる気体は、好ましくは空気、水蒸気もしくは燃焼廃ガスである。流速は吐出孔もしくはスリットで測定して、好ましくは音速の0.1~1倍である。

このような条件を採用することにより、紡出されるビッチは溶融状態で空中を長い距離運動するため、細く引き伸ばされ、また気流の渦によりより多くの縫れや絡みを持つようになる。これによ

- 8 -

き強度等が増大する。

得られた炭素繊維マットは常法による炭化により高い導電性が得られるが、好ましくは炭化時において、10~1000 g/cm²の加圧を行う。これにより炭素繊維間の接触抵抗が減少し導電性が改良される。

本発明の炭素繊維のマットあるいはその中間製品であるビッチ繊維のシート状物は、そのままの形で使用あるいは加工することが出来、取り扱いを容易にするために糸でキルティング状に縫い付けたり、硬化前の樹脂で粘着させたりして、仮の成形をした形で使用あるいは加工することが出来る。また接着もしくは融着によりマットあるいはシート状物を筒状あるいは箱状等の形態に成形することができる。

(ホ) 作 用

本発明の炭素繊維のマットは面方向ばかりでなく厚さ方向にも高い導電性を有する。これは本発明の炭素繊維のマットの繊維の絡合の程度が大きく、繊維間の密着性が良いためと推定される。ま

- 9 -

- 10 -

た本発明のマットは引っ張り、引き裂き、衝撃、摩耗、折り曲げ等に強く、圧縮や振動等に対する形態安定性に優れている。

本発明の導電性炭素繊維マットは電気的性質及び機械的性質の両方に優れており繊維強化したプラスチック、金属、炭素炭素複合材料等の補強用材料に用いて、優れた性能を発揮する。

(ハ) 実施例

次に本発明を、実施例により具体的かつ詳細に説明する。

実施例 1

軟化点 275℃、光学異方性分率 100%の石油系ビッチを原料とし、幅 3 mmのスリットの中に直径 0.3 mm の紡糸孔を一行に 680個有する口金を用い、ビッチ繊維を製造した。ビッチの噴出量 300 g/min、ビッチ温度 360℃、加熱空気温度 390℃、加熱空気の圧力 1.1 Kg/cm²Gであった。

紡出したビッチ繊維をネットコンベヤーの上に吸引して採取した後、直ちに昇温速度 1.5℃/分で 300℃まで昇温させつつ不融化处理を行なった。

- 11 -

表 - 1 繊維含有率と体積抵抗率

繊維含有率 [wt%]	体積抵抗率 [Ω cm]		
	実施例 1	参考例 A	参考例 B
8	26	516	993
15	12	230	452
25	7	111	239
35	5	97	190

このように、実施例の体積抵抗率は、従来にない優れた電気伝導性を示した。参考例の値は従来の製造方法によって得られた試料について測定した値である。

実施例 2

軟化点 286℃、光学異方性分率 100%の石油系ビッチを用い、溶融ビッチを吐出する管状ノズルの周辺から加熱空気を噴出させる紡糸孔を有する

さらに昇温速度 10℃/分で 1000℃まで昇温し、炭化処理を行なった。得られた炭素繊維はマットは、目付け 150 g/m²平均繊維直径 7 μ 、平均繊維長 30 mmであった。

得られた炭素繊維マット及び市販炭素繊維フェルトをマトリックスとしてエポキシ樹脂を用い厚さ 3 mmのFRP板を作製した。

JIS K-6911に基づきFRP板の体積抵抗率を測定した。繊維含有率と抵抗率の関係の結果を表-1に示す。

- 12 -

口金により、紡糸を行った。管状ノズルの内径は 0.25mm、ビッチ温度は 350℃、ビッチの粘度は 30ポイズ、加熱空気の温度は 420℃、紡糸孔の数は 4000であった。

紡出したビッチ繊維を直ちにネットコンベヤーの上に吸引して採取した。得られたビッチ繊維シートを、ネットコンベヤーに接触していない面から 5m/秒の速度でシートに貫通するように加熱空気を送って、昇温速度 1.5℃/分で 300℃まで昇温させつつ不融化处理した。

得られたシート状物を昇温速度 10℃/分で 630℃まで昇温し、軽度の炭化を行った。得られた炭素繊維は繊維直径の平均 10 μ m、平均繊維長 115 mm、最大繊維長 350 mm、最小繊維長 10mmを有していた。このシート状物に対して 75パンチ/cm²のパンチ密度でニードルパンチを行いシート状物を絡合させた。

得られて炭素繊維のシート状物をさらに不活性気体中で 250 g/cm²の加圧下に、昇温速度 5℃/分で 1500℃まで昇温させつつ熱処理し、炭化を

- 13 -

- 14 -

行った。得られた炭素繊維マットは繊維含有率 25 %、JIS R7801 に基く面方向の体積抵抗率 $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚さ方向の体積抵抗率 $7 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

得られた炭素繊維マットを幅 30 cm に切り、溶融ビッチに浸漬した後、螺旋状に巻いて円筒を作り加熱して炭化させた。得られた炭素炭素繊維複合材料の円筒の一端に電極を取り付け、補強のために内部に PVC 管を挿入したものを地中に埋設し、電気防食用の電極として +30 V の直流電圧を印加して 1 年間の耐久試験を行った。試験後の電極にはほとんど変化が認められなかった。なお対照として従来の孔あき鋼管を用いる電極の場合、約 10 % の重量減が認められる。

実施例 3

実施例 1 のメルトブローン法により採取したビッチ繊維のシート状物を酸化性気体の流速を変えて不融化处理した。酸化性気体の流れる方向はシートのネットコンベヤーに接触していない面からシートを貫通する方向である。なお酸化性気体を

逆に流すと、ネットコンベヤーの上でシートの形態が不安定になるので好ましくない。

得られたシートは実施例 1 と同様にしてさらに炭化处理および絡合加工した。得られた炭素繊維マットの性状を表 1 に示す。流速が小さい場合、繊維の移動および絡合が少なくなるため、ニードルパンチの際に開繊が難しく、繊維の切断が生じて強度の低下と電気抵抗の増加が起こるものと推定される。

第 1 表

不融化時の酸化性気体の流速とマットの性能

酸化性気体の流速 (m/秒)	0.3	2.5	4.0	8.0	40.0
目付 (g/cm^2)	248	253	250	244	257
引張強度 (kg f/cm)	9.8	15.4	26.2	25.9	28.1
固有電気抵抗 ($10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)	12.6	9.3	2.7	4.1	1.8
伸度 (%)	0.98	0.62	0.49	0.42	0.48

実施例 4

- 15 -

- 16 -

原料ビッチとして軟化点 282℃、光学異方性分率 95% の石油系ビッチ、トルエン抽出法によって得た軟化点 245℃、350℃ の熱処理により 100 % メソフェースを生じる石油系の等方性ビッチを用いたところ、実施例 1 と同様に優れた導電性の炭素繊維マットが得られた。

比較例 1

実施例 1 と同様のビッチを用い、通常の溶融紡糸口金を用いて紡糸した後、直ちにアスピレーターによって吸引し、ネットコンベヤーの上に堆積させて、いわゆるスパンボンド法によりビッチ繊維シートを製造した。

得られたビッチ繊維のシートを実施例 1 と同様にして不融化、絡合加工、炭化处理を行ったが、炭素繊維の絡合は進み難く、得られた炭素繊維マットの厚さ方向の導電性は良好でなかった。

(ト) 発明の効果

本発明は導電性に優れた炭素繊維のマット及びその製造方法に関する。

本発明の導電性炭素繊維マットは高導電性、高

弾性率、高強度の炭素繊維を高密度に絡合させているため、マットの面方向ばかりでなく厚さ方向にも高い導電性を示すとともに、繊維集合体として引っ張り、引き裂き、衝撃、摩耗、折り曲げ等に強く、圧縮や振動等に対する耐久性および形態安定性に優れている。

本発明の導電性炭素繊維マットは繊維強化したプラスチック、金属、炭素炭素複合材料等の補強材料に用いて、優れた性能を発揮する。また本発明の炭素繊維のマットはそのままあるいは複合材料として、優れた強度、耐熱性、耐衝撃性、形態安定性、導電性を有しており、遮熱材料、断熱材、触媒担体、電磁波遮蔽材、帯電防止材、電極材料、抵抗発熱体等に用いて優れた性能を発揮する。

以上

出願人 株式会社 ベ ト カ

代理人 弁理士 佐々井弥太郎 (外 1 名)



- 17 -

- 18 -